



4

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 199 28 689 A 1**

51 Int. Cl.⁷:
C 08 L 75/04
C 08 G 18/18
D 06 N 7/00
A 47 C 27/00

21 Aktenzeichen: 199 28 689.2
22 Anmeldetag: 23. 6. 1999
43 Offenlegungstag: 28. 12. 2000

DE 199 28 689 A 1

71 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

72 Erfinder:
Arlt, Andreas, 67273 Weisenheim, DE; Rodewald,
Dieter, Dr., 67059 Ludwigshafen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- 54 Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte
57 Die Erfindung betrifft Polsterungen für Möbel und/oder
Teppichen und/oder Matratzen, basierend auf Polyureth-
anweichschaumstoffen, enthaltend organische, cyclische
Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 200 bis
3000 g/mol.

DE 199 28 689 A 1

Die Erfindung bezieht sich auf die Verwendung von organischen, cyclischen Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 200 bis 3000 g/mol zur Deaktivierung von aminischen Katalysatoren in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten und/oder zur Reduzierung des Gehaltes an primären Aminen in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten und/oder zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, insbesondere des Druckverformungsrestes, insbesondere nach Feuchtwärmealterung in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten.

Die Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Anwesenheit von Katalysatoren, die die Reaktion der gegenüber Isocyanaten reaktiven Stoffe mit Isocyanaten beschleunigen und gegebenenfalls Treibmitteln, Zusatzstoffen, und/oder Hilfsmitteln ist allgemein bekannt.

Wie auch andere Kunststoffe sind Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte Alterungsprozessen unterworfen, die im allgemeinen mit zunehmender Zeit zu einer Verschlechterung der Gebrauchseigenschaften führen. Wesentliche Alterungseinflüsse sind beispielsweise Hydrolyse, Photooxidation und Thermooxidation, die zu Bindungsbrüchen in den Polymerketten führen. Bei Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, beispielsweise Polyurethanen, im Folgenden auch als PUR bezeichnet, hat speziell die Einwirkung von Feuchtigkeit und noch verstärkt die Kombination von Feuchtigkeit und erhöhter Temperatur eine hydrolytische Spaltung der Urethan- und Harnstoffbindungen zur Folge.

20 Diese Spaltung äußert sich nicht nur in einer signifikanten Verschlechterung der Gebrauchseigenschaften, sondern führt auch zur Bildung von primären aromatischen Aminen wie z. B. Toluylendiamin (TDA) und Diaminodiphenylmethan (MDA) oder primären aliphatischen Aminen wie beispielsweise Hexamethyldiamin oder Isophorondiamin. Insbesondere wird die Aminbildung von einer Reihe von Parametern beeinflusst. Insbesondere die hydrolytische Spaltung der Urethan-

Wie in Versuchen festgestellt wurde, wird die Aminbildung von einer Reihe von Parametern beeinflusst. Insbesondere hohe Temperaturen ab 80°C in Kombination mit hoher Luftfeuchtigkeit führen zur hydrolytischen Spaltung der Urethan- und Harnstoffbindungen. Derartige Bedingungen sind für einige spezielle Anwendungsgebiete von PUR-Weichschäumen von Bedeutung.

Ein weiterer Parameter, der die Bildung primärer Amine signifikant beeinflusst, ist die Art und Menge der verwendeten Katalysatoren. Wie in diversen Experimenten nachgewiesen werden konnte, katalysieren die in Polyurethansystemen enthaltenen, für die Urethanisierungs- und Treibreaktion notwendigen Katalysatoren, in erheblichem Maße auch die hydrolytische Rückspaltungsreaktion. Die Anwesenheit von Katalysatoren ist somit eine ganz entscheidende Voraussetzung für die Hydrolyse der Urethan- und Harnstoffbindungen. Darüberhinaus konnte gezeigt werden, daß die Effizienz der Hydrolyse in hohem Maße von der Aktivität und der Art des Katalysators abhängig ist, sowie der Tatsache, ob der Katalysator im System verbleibt oder aus dem Material herausmigrieren kann. Insbesondere tertiäre Aminkatalysatoren mit reaktionsfähigen funktionellen Gruppen wie OH- und NH_2 beschleunigen die Aminbildung durch Absenkung der Aktivierungsenergie für die Spaltreaktion erheblich. Die funktionellen Gruppen bewirken den Einbau der Katalysatoren in das entstehende PUR-Netzwerk und die damit hergestellten Produkte weisen den Vorteil geringerer Geruchs- und Foggproblematik auf, da die Katalysatoren nach der Fertigstellung des PUR-Produktes nicht durch Diffusion entweichen können. Dasselbe gilt für Rezepturen mit Polyolen, die mit primären oder sekundären Aminen als Startmoleküle hergestellt wurden und somit katalytisch aktive Zentren besitzen. Derartige Polyole kommen in jüngster Zeit vermehrt zum Einsatz. Bei Rezepturen mit solchen Bestandteilen, die als Spezialanwendungen besonderen feucht-warmen Bedingungen ausgesetzt sind, kann die Bildung von primären Aminen als Spaltprodukte nicht ausgeschlossen werden. Bei Schaumstoffen mit Aminkatalysatoren, die keine einbaufähigen funktionellen Gruppen enthalten, entweichen diese dagegen in der Regel bereits kurze Zeit nach der Fertigstellung, bzw. bei der Alterung des Schaumstoffes. Bei solchen Schaumstoffen führen feucht-warme Bedingungen zu wesentlich geringeren Amingehalten.

45 Um speziell bei solchen PUR-Produkten, die feucht-warmen Bedingungen ausgesetzt sind, die hydrolytische Spaltung von Urethan- und Harnstoffbindungen und damit die Bildung primärer Amine zu vermindern, war es notwendig, Additive zu finden, die die verwendeten Aminkatalysatoren durch Deaktivierung in ihrer Effizienz zur Bindungsspaltung behindern. Die Additive sollten dabei die Schäumreaktion nicht wesentlich beeinflussen.

50 In der WO96/23826 wird die Darstellung von steifen thermoplastischen Polyurethanen mit verbesserter "melt strength" durch Zugabe eines deaktivierbaren Metall-Katalysators und der Zugabe eines Deaktivators für den deaktivierbaren Metall-Katalysator, um die Spaltung von Urethanbindungen zu unterdrücken, beschrieben. Eine Verbesserung der Hydrolysestabilität und damit der Alterung wird nicht beschrieben. Bei den genannten Katalysatoren handelt es sich um Zinnverbindungen, die über Deaktivatoren wie Säuren, speziell auf Phosphorbasis, antioxidante Metall-Deaktivatoren wie gehinderte phenolische Polyamme, phenolische Hydrazine oder phenolische Oxime deaktiviert werden. Über eine 55 Deaktivierung von tertiären Aminkatalysatoren wird in diesem Dokument nicht berichtet. Der Deaktivator wird bevorzugt in gekapselter Form eingesetzt und muß in einem aufwendigen technischen Verfahren hergestellt werden. Wünschenswert wäre der einfache Zusatz von Additiven in die Isocyanat- oder Polyolkomponente.

DE-A 42 32 420 offenbart die Verwendung von α,β -ungesättigten Estercarboxylaten zur Herstellung von Polyurethanschäumen, die eine verbesserte Stauchhärte und Reißdehnung aufweisen. Salze von α,β -ungesättigten Estercarboxylaten werden hierin als Katalysatoren für die NCO/Wasser-Reaktion verwendet. In einem Nebensatz wird beschrieben, daß die Verbindungen aufgrund des Vorliegens von olefinischen Doppelbindungen in Nachbarschaft zu den Carboxylatgruppen zur Addition von Aminogruppen, die während der langsamen Schaumalterung entstehen, befähigt sind. Nachteilig an diesen Verbindungen ist ihre katalytische Wirkung, die zu einer Beeinträchtigung der Schaumreaktion führt. Die katalytische Wirkung von Additiven zur Reduzierung der Amingehalte in fertigen PUR-Schäumen ist jedoch nicht erwünscht, da dies wie oben beschrieben zu einer weiteren und beschleunigten Bildung primärer Amine führt.

führt. Die katalytische Wirkung von Additiven zur Reduzierung und beschleunigten Bildung primärer Amine führt nicht erwünscht, da dies wie oben beschrieben zu einer weiteren und beschleunigten Bildung primärer Amine führen würde. Als Verbindungen, die den Gehalt an aromatischen Aminen in Polyurethanweichschaumstoffen vermindern, werden gemäß US 4211847, GB 1565124 und DE-A 29 46 625 sterisch gehinderte cycloaliphatische Monoisocyanate und Mo-

nothioisocyanate verwendet. Diese Isocyanate reagieren aufgrund ihrer sterischen Hinderung und der verglichen zu aromatischen Isocyanaten geringeren Reaktivität während der Schäumreaktion nur in geringem Umfang ab, so daß nach Beendigung der Schäumreaktion freies Isocyanat zur Reaktion mit gegebenenfalls vorhandenen aromatischen Aminen zur Verfügung steht. Nachteilig an diesen bekannten Lehren ist, daß die genannten Verbindungen relativ teuer und speziell die beiden zuletzt genannten Verbindungen trotz ihrer sterischen Hinderung zumindest teilweise auch an der Urethansierungsreaktion beteiligt werden und nicht erst nach der Schäumreaktion mit gebildetem aromatischem Amin reagieren. Zudem neigen diese Isocyanate aufgrund ihres geringen Dampfdrucks dazu, aus dem fertigen Schaum herauszumigrieren und stellen somit eine weitere Gesundheitsgefahr durch Auftreten von freiem Isocyanat dar.

Der Einsatz von Cyclodextrinen oder Calixarenen, d. h. makrocyclischen Verbindungen, bei der Herstellung von Polyurethanen ist aus den Schriften US 4 642 362, US 4 617 336, US 5 063 251 und DE-A 196 14 441 bekannt. Ein Hinweis, daß diese Makrocyclen geeignet sind, aminische Katalysatoren zur Herstellung von Polyurethanen zu deaktivieren und somit sowohl einen hydrolytischen Abbau des Polyurethans als auch eine Freisetzung von primären Aminen zu verhindern, kann diesen Schriften nicht entnommen werden. Auch der Einsatz in Polsterungen oder Matratzen wird durch diese Schriften nicht offenbart oder nahegelegt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, aminische Katalysatoren in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, insbesondere nach der Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, zu deaktivieren und damit die Bildung primärer Amine, insbesondere primärer aromatischer Amine, in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten zu verhindern. Es sollten somit Additive erfunden werden, die in der Lage sind, den Gehalt an primären, bevorzugt primären aromatischen Aminen insbesondere in PUR-Weichschaumstoffen zu reduzieren. Neben ihrer Funktion als Katalysatordeaktivatoren sollten die Additive auch dazu befähigt sein, gebildetes aromatisches Amin in der Polyurethanmatrix zu komplexieren. Die Additive sollten dabei die Schäumreaktion bei der Herstellung von Polyurethanhart- oder insbesondere -weichschaumstoffen nicht negativ beeinflussen.

Diese Aufgabe konnte durch die eingangs beschriebenen Verwendungen von organischen, cyclischen Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 200 bis 3000, bevorzugt 200 bis 1300 g/mol, im Folgenden auch als "Makrocyclen" bezeichnet, und insbesondere durch die eingangs beschriebenen Polsterungen für Möbel und/oder Teppiche und/oder Matratzen gelöst werden. Die erfindungsgemäßen Makrocyclen werden bevorzugt bereits in den allgemein bekannten Verfahren zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, bevorzugt Polyurethane, die gegebenenfalls Isocyanurat und/oder Harnstoffstrukturen aufweisen können, besonders bevorzugt Polyurethanweichschaumstoffe, eingesetzt.

Aufgrund des erfindungsgemäßen Einsatzes der Makrocyclen wird erreicht, daß die Makrocyclen mit tertiären Aminen, die als Katalysatoren bei der Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte eingesetzt wurden, insbesondere im fertigen Polyisocyanat-Polyadditionsprodukt Komplexe bilden und die tertiären Amine ihre katalytische Aktivität im Komplex mit den Makrocyclen nicht mehr entfalten können, d. h. blockiert sind. Da die komplexierten Aminkatalysatoren in den fertigen Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten nicht mehr dazu befähigt sind, die eingangs geschilderte hydrolytische Rückspaltung von Urethan- und Harnstoffbindungen zu katalysieren, wird durch die erfindungsgemäßen Makrocyclen sowohl einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften insbesondere unter feuchtwärmer Belastung als auch der Bildung von primären Aminen, insbesondere primären aromatischen Aminen, beispielsweise 2,2', 2,4' und/oder 4,4'-MDA und/oder 2,4- und/oder 2,6-TDA entgegengewirkt. Des weiteren können die erfindungsgemäßen Makrocyclen durch Komplexierung mit primären Aminen, beispielsweise primären aromatischen Aminen diese an einer Migration oder Extraktion aus dem Polyisocyanat-Polyadditionsprodukt hindern. Auch die aminischen Katalysatoren werden durch eine derartige Komplexierung an einer Migration oder Extraktion aus dem Produkt gehindert. Die dadurch verringerte Geruchs- und Foggingproblematik wird insbesondere dadurch verstärkt, daß die erfindungsgemäßen Additive bevorzugt durch das Vorhandensein von OH-Gruppen zumindest teilweise in das Polyurethan Netzwerk eingebaut werden können. Die somit fixierten Makrocyclen führen durch Einschluß von primären und/oder tertiären Aminen zu deren Immobilisierung in der Schaummatrix.

Makrocyclen, z. B. Cyclodextrine sind neben Aminen zum Einschluß von Wassermolekülen befähigt, was das Auftreten von hydrolytischen Spaltreaktionen weiter vermindert und somit der Bildung von primären Aminen zusätzlich entgegenwirkt.

Als erfindungsgemäße Makrocyclen können allgemein bekannte Verbindungen verwendet werden, beispielsweise Cyclodextrine, Resorcinarene, Cyclophane und/oder Cyclocalixarene, wobei die genannten Verbindungen jeweils modifiziert vorliegen können.

Derartige Cyclodextrine, die gegebenenfalls verzweigt kettig aufgebaut sein können, werden z. B. genannt in US 5 063 251, Spalte 2, Zeilen 55 bis 63 und DE-A 196 14 441, Seite 2, Zeilen 46 bis 47. Geeignete Cyclocalixarene werden beschrieben in US 4 642 362, Spalte 2, Zeile 34 bis Spalte 7, Zeile 68.

Bevorzugt ist die Verwendung von α -Cyclodextrin, β -Cyclodextrin, γ -Cyclodextrin, Umsetzungsprodukten dieser Cyclodextrine mit Alkylenoxiden, 4-tert.-Butylcalix[4]aren, 4-tert.-Butylcalix-[6]aren, 4-tert.-Butylcalix[8]aren, 4-Sulfocalix[4]aren, 4-Sulfocalix[6]aren, 4-Sulfocalix[8]aren, C-Methylcalix[4]resorcinaren, C-Undecylcalix[4]resorcinaren, Tetra-N-pentylcalix[4]resorcinaren und/oder [2.2]Paracyclophan, besonders bevorzugt β -Cyclodextrin, 4-tert.-Butylcalix[6]aren, 4-Sulfocalix[6]aren und/oder [2.2]Paracyclophan.

Die erfindungsgemäßen Makrocyclen werden zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten nach allgemein bekannten Verfahren durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von gegebenenfalls Katalysatoren, Treibmitteln, Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln verwendet. Als Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte können beispielsweise kompakte oder zellige, beispielsweise mikrozellige, weiche, halbhart oder harte Polyurethanschaumstoffe, thermoplastische Polyurethane, oder Polyurethanelastomere nach üblichen Verfahren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Makrocyclen hergestellt werden. Bevorzugt setzt man die erfindungsgemäßen Makrocyclen in Verfahren zur Herstellung von Polyurethanelastomeren oder geschäumten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, insbesondere Polyurethanweichschaumstoffen, bevorzugt Polsterungen für Möbel und Teppiche oder Matratzen, insbesondere Krankenhausmatratzen, durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten

0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, ein.

Die Ausgangsstoffe für die Herstellung der Isocyanate sind im allgemeinen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und vorzugsweise aromatischen Isocyanaten beschrieben. Als Isocyanate können die an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und vorzugsweise aromatischen Isocyanate eingesetzt werden, bevorzugt mehrfunktionelle, besonders bevorzugt Diisocyanate, eingesetzt werden.

Im einzelnen seien beispielhaft genannt: Akylenendiisocyanat-1,2; Hexamethylen-diisocyanat-1,6; Tetramethylen-diisocyanat-1,4; 2-Methyl-pentamethylen-diisocyanat-1,5; Tetra-methyl-pentamethylen-diisocyanat-1,4; 2-Ethyl-tetramethylen-diisocyanat-1,4; 2-Ethyl-pentamethylen-diisocyanat-1,5; 1,12-Dodecan-diisocyanat, 2-Ethyl-tetramethylen-diisocyanat-1,4; cycloaliphatische Diisocyanate, wie Cyclohexan-diisocyanat-1,4; 1,3-Bis-isopropyl-hexamethylen-diisocyanat-1,6; cycloaliphatische Diisocyanate, wie Cyclopentan-diisocyanat-1,3.

thylen-diisocyanat-1,4 und vorzugsweise Hexamethylen-diisocyanat-1,6, Hexamethylolhexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatome-xan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1,2,6-Hexahydrotritoluylendiisocyanat sowie die entsprechenden Isome-

Häufig werden auch sogenannte modifizierte mehrwertige Isocyanate verwendet. Beispielsweise genannt seien Ester-, Harz- und organische Di- und/oder Polyisocyanate, die Urethan- und/oder Urethangruppen enthaltende Di- und/oder Polyisocyanate.

z. B. 2,4'-, 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, NDI, TODI, Roh-MDI, 2,4- und/oder 2,6-Toluylen-diisocyanat gegeben.

45. Bevorzugt werden als Isocyanate in den erfindungsgemäßen Mischungen bzw. Verfahren 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2-Diisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, MDI Hexamethylendiisocyanat und/oder Isophoron-

phenylmethandiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Toluyldiisocyanat, MDI, Nuklidreine Isocyanat eingesetzt, wobei diese Isocyanate sowohl in beliebigen Mischungen als auch wie bereits beschrieben modifiziert eingesetzt werden können.

Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen mit üblicherweise mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen, können auch solche mit einer Funktionalität von 2 bis

Die Polyester-polyole besitzen vorzugsweise eine Molekulargewicht von üblicherweise 500 bis 3000, vorzugsweise 1200 bis 3000 und insbesondere 1800 bis 2500 g/mol.

Die Polyether-polyole, besitzen eine Funktionalität von vorzugsweise 2 bis 4, bevorzugt 2 bis 3, und ein Molekulargewicht von 500 bis 8000 g/mol. Vorzugsweise sind auch polymermodifizierte Polyether-polyole, vorzugsweise Pfropf- oder Graftpolymerisate, die eine oder mehrere Seitenketten mit einer oder mehreren funktionellen Gruppen aufweisen, geeignet.

60 Als Polyether-polyole eignen sich beispielsweise auch Polymerisate aus Acryl-
polyethernpolyole, insbesondere solche auf Styrol- und/oder Acrylnitrilbasis, die durch in situ Polymerisation von Acryl-
polyethernpolyole, insbesondere solche auf Styrol- und/oder Acrylnitril hergestellt werden können.

Die Polyether-polyole können ebenso wie die Polyester-polyole einzeln oder in Form von Mischungen verwendet werden.

den. Ferner können sie mit den Pfropf-polyether-polyolen oder Polyesterpolyolen sowie mit Epoxidharzen, Acryl- und Methacrylaten, Isocyanatgruppen, Polyurethanen, Polycarbonaten gemischt werden.

funktionelle Polyether- und/oder Polyesterpolyole auf Basis Glycerin und/oder Trimethylolpropan und/oder Glykolen als Startermoleküle bzw. zu veresterte Alkohole eingesetzt. Die Herstellung der Polyetherpolyole erfolgt dabei nach einer bekannten Technologie. Geeignete Alkylenoxide zur Herstellung der Polyole sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid, Styroloxid und vorzugsweise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Bevorzugt werden Alkylenoxide verwendet, die zu primären Hydroxylgruppen in dem Polyol führen. Besonders bevorzugt werden als Polyole solche eingesetzt, die zum Abschluß der Alkoxylierung mit Ethylenoxid alkoxyliert wurden und damit primäre Hydroxylgruppen aufweisen. Zur Herstellung von thermoplastischen Polyurethanen verwendet man bevorzugt Polyole mit einer Funktionalität von 2 bis 2, 2 und keine Vernetzungsmittel.

Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen können des weiteren Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel verwendet werden. Beispielsweise zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften der mit diesen Substanzen hergestellten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, z. B. der Härte, kann sich der Zusatz von Kettenverlängerungsmitteln, Vernetzungsmitteln oder gegebenenfalls auch Gemischen davon als vorteilhaft erweisen. Als Kettenverlängerungsmittel und/oder Vernetzungsmittel können Wasser, Diol und/oder Triole mit Molekulargewichten von 60 bis <500, vorzugsweise von 60 bis 300 g/mol verwendet werden. In Betracht kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Diol mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Ethylenglykol, Propandiol-1,3, Decandiol-1,10, o-, m-, p-Dihydroxycyclohexan, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und vorzugsweise Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und Bis-(2-hydroxy-ethyl)-hydrochinon, Triole, wie 1,2,4-, 1,3,5-Trihydroxy-cyclohexan, Glycerin und Trimethylolpropan und niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyalkylenoxide auf Basis Ethylen- und/oder 1,2-Propylenoxid und Diolen und/oder Triolen als Startermoleküle.

Sofern zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon Anwendung finden, kommen diese zweckmäßigerweise in einer Menge von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der gegenüber den Isocyanaten reaktiven Verbindungen zum Einsatz, wobei thermoplastische Polyurethane bevorzugt ohne Vernetzungsmittel hergestellt werden.

Als Katalysatoren kommen allgemein übliche Verbindungen in Betracht, beispielsweise organische Amine, beispielsweise Triethylamin, Triethylendiamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-butandiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-hexan-1,6-diamin, Dimethylcyclo-hexylamin, Pentamethyldiethylentriamin, 3-Methyl-6-dimethylamino-3-azapentol, Dimethylaminopropyl-äthylendipropylentriamin, Pentamethyldiethylentriamin, N-Ethylmorpholin, N-Methylmorpholin, N-Cyclohexylmorpholin, 1,3-Bisdimethylaminobutan, Bis-(2-dimethylaminoethyl)-ether, N-Ethylmorpholin, N-Methylmorpholin, Dimethylamino-N-methyl-ethanolamin, N-Methylimidazol, N-(3-Aminopropyl)imidazol, N-(3-Aminopropyl)-2-Methylimidazol, 1-(2-Hydroxyethyl)imidazol, N-Formyl-N,N'-dimethylbutylendiamin, N-Dimethylaminoethylmorpholin, 3,3'-Bis-(2-dimethylamino-di-n-propylamin und/oder 2,2'-Diparazindiisopropylether, Dimethylpiperazin, N,N'-Bis-(3-aminopropyl)-ethylendiamin und/oder Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, oder Mischungen enthaltend mindestens zwei der genannten Amine, wobei auch höhermolekulare tertiäre Amine, wie sie beispielsweise in DE-A 28 12 256 beschrieben sind, möglich sind. Des weiteren können als Katalysatoren für diesen Zweck übliche organische Metallverbindungen eingesetzt werden, vorzugsweise organische Zinnverbindungen, wie Zinn-(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z. B. Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-octoat, Zinn-(II)-ethylhexoat und Zinn-(II)-laurat und die Dialkylzinn-(IV)-salze von organischen Carbonsäuren, z. B. Dibutyl-zinn-diacetat, Dibutylzinn-dilaurat und Dioctylzinn-diacetat. Bevorzugt können tertiäre aliphatische und/oder cycloaliphatische Amine in den Mischungen in den Mischungen enthalten sein, besonders bevorzugt Triethylendiamin.

Als Treibmittel können gegebenenfalls, bevorzugt zur Herstellung von geschäumten Polyurethanen, allgemein bekannte Treibmittel, wie z. B. Stoffe, die einen Siedepunkt unter Normaldruck im Bereich von -40°C bis 120°C besitzen, Gase und/oder feste Treibmittel und/oder Wasser in üblichen Mengen eingesetzt werden, beispielsweise Kohlendioxid, Alkane und/oder Cycloalkane wie beispielsweise Isobutan, Propan, n- oder iso-Butan, n-Pentan und Cyclopentan, Ether wie beispielsweise Diethylether, Methylisobutylether und Dimethylether, Stickstoff, Sauerstoff, Helium, Argon, Lachgas, halogenierte Kohlenwasserstoffe und/oder teilhalogenierte Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Trifluormethan, Monochlortrifluorethan, Difluorethan, Pentafluorethan, Tetrafluorethan oder Mischungen, die mindestens zwei der beispielhaft genannten Treibmittel enthalten.

Als Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe seien beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente, Flammenschutzmittel, Hydrolyseschutzmittel, fungistatische und bakteriostatische wirkende Substanzen genannt.

Üblicherweise werden die organischen Polyisocyanate und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 60 bis 10000 g/mol in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, daß das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen 0,5 bis 5 : 1 vorzugsweise 0,9 bis 3 : 1 und insbesondere 0,95 bis 2 : 1 beträgt.

Gegebenenfalls kann es von Vorteil sein, daß die Polyurethane zumindest teilweise Isocyanatgruppen gebunden enthalten. In diesen Fällen kann ein Verhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome von 1,5 bis 60 : 1, vorzugsweise 1,5 bis 8 : 1 bevorzugt gewählt werden.

Die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte können beispielsweise nach dem one-shot Verfahren, oder dem bekannten Prepolymer-Verfahren hergestellt werden, beispielsweise mit Hilfe der Hochdruck- oder Niederdruck-Technik in offenen oder geschlossenen Formwerkzeugen, Reaktionsextrudern oder Bandanlagen.

Bevorzugt werden mit den erfindungsgemäßen Mischungen geschäumte Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, beispielsweise geschäumte Polyurethane- und/oder Polyisocyanurate hergestellt.

Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte nach dem Zweikomponentenverfahren herzustellen und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen und gegebenenfalls die Katalysatoren, Treibmittel und/oder Hilfs- und/oder Zusatzstoffe in der A-Komponente zu vereinigen und als B-Komponente die Isocyanate und Katalysatoren und/oder Treibmittel einzusetzen. Die Makrocyclen können in der A- und/oder B-Komponente be-

hungsweise in den Bestandteilen dieser Komponenten verwendet werden, bevorzugt in der Isocyanatkomponente, um eine Komplexbildung der Aminokatalysatoren, die üblicherweise in der A-Komponente enthalten sind, vor der Fertigstellung des Polyurethanproduktes zu vermeiden. Sind die Makrocyclen weder in der A- noch in der B-Komponente löslich, werden sie in der pulverisierten Form in einer der beiden Komponenten dispergiert und anschließend verarbeitet.

- 5 Die Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele dargestellt werden.

Beispiele

- Um Bedingungen, wie sie bei oben erwähnten Spezialanwendungen vorkommen können, zu simulieren, wurde mit Proben nachfolgend genannter Weichschäumstoffe eine Feuchtwärmealterung durchgeführt. Hierzu wurden jeweils Probenwürfel der zu testenden Schäumstoffe mit der Kantenlänge 3 cm bei 90°C und 90% rel. Luftfeuchtigkeit für 72 Stunden im Klimaschrank gealtert. Unter diesen Bedingungen kann es zu einer hydrolytischen Spaltung von Urethan- und Harnstoffbindungen und damit zur Bildung primärer aromatischer Amine kommen. Das gebildete Amin wurde anschließend mittels einer von Prof. Skarping, Universität Lund, entwickelten Methode extrahiert. Hierzu wurde der Schaum mit 10 ml Essigsäure (w = 1 Gew.-%) 10 mal ausgequetscht. Die Essigsäure wurde bei zusammengedrückter Schaumprobe in einen 50-ml-Meßkolben überführt. Der Vorgang wurde zwei mal wiederholt und der Meßkolben wurde bis zur Meßmarke mit Essigsäure aufgefüllt. Anschließend wurde der MDA-Gehalt der vereinigten Extrakte mittels Kapillarelektrophorese mit UV-Detektion bestimmt. Die in der Tabelle angegebenen MDA-Gehalte entsprechen den Absolutgehalten des gebildeten MDA im PUR-Schaumstoff.

Beispiel 1

- Herstellung eines Polyurethan-Weichschäumstoffes, nachfolgend als Vergleichssystem 1 bezeichnet, durch Vermischen von 750 g A-Komponente mit 354 g B-Komponente (Index 90) und Überführen des aufschäumenden Gemisches in eine auf 53°C temperierte Aluminiumform (40 × 40 × 10 cm), wobei sich die Komponenten folgendermaßen aufbauen:

A-Komponente

- 97 Teile eines Polyols mit der Hydroxylzahl (OHZ) von 28 mg KOH/g, einer mittleren Funktionalität von 2,3 und einem Ethylenoxid (EO)/ Propylenoxid (PO)-Verhältnis von 14/86,
3 Teile eines Polyols mit der OHZ 42 mg KOH/g, einer mittleren Funktionalität von 3 und einem PO/EO-Verhältnis von 30/70,
3,31 Teile Wasser,
0,8 Teile Aminopropylimidazol,
0,6 Teile Lupragen® N 107, OHZ: 421 (BASF Aktiengesellschaft),
0,5 Teile Tegostab B 8631 (Goldschmidt).

B-Komponente

- Mischung aus einem Polymer-MDI mit einem Anteil von 50% und einem Gemisch aus 2,4'-MDI und 4,4'-MDI im Verhältnis 1 : 1 mit einem Anteil von 50%.

- Dieses System beinhaltet als einbaubare Katalysatoren Aminopropylimidazol und Lupragen® N 107 (BASF Aktiengesellschaft). Es wurde ausgewählt, um die besondere Wirksamkeit der zugesetzten Additive bei PUR-Rezepturen mit einbaufähigen Katalysatoren und katalytisch aktiven Spacerpolyolen zu verdeutlichen.

| | 4,4'-MDA [mg/kg Schaum] | 2,4'-MDA [mg/kg Schaum] | DVR [%] | RPE [%] | Stauch- härte [kPa] |
|----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------|------------|---------------------------|
| Vergleichssystem 1 o.L. | < 1 | < 1 | 5,3 | 67,4 | 5,5 |
| Vergleichssystem 1 m.L. | 397 | 687 | 7,6 | 57,7 | 4,4 |

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung
m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 2

- Herstellung eines Polyurethan-Weichschäumstoffes in Analogie zu 1), nachfolgend bezeichnet als Testsystem 1, mit dem Unterschied, daß die A-Komponente zusätzlich 1 Gew.-Teil β -Cyclodextrin in fein dispergierter Form enthält.

| | 4,4'-MDA [mg/kg Schaum] | 2,4'-MDA [mg/kg Schaum] | DVR [%] | RPE [%] | Stauch- härte [kPa] |
|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------|------------|---------------------------|
| Testsystem 1 o.L. | < 1 | < 1 | 4,8 | 66,8 | 5,5 |
| Testsystem 1 m.L. | 40 | 95 | 5,0 | 62,6 | 4,7 |

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung
m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 3

Herstellung eines Polyurethan-Weichschäumstoffes in Analogie zu 1), nachfolgend bezeichnet als Testsystem 2, mit dem Unterschied, daß die A-Komponente zusätzlich 1 Gew.-Teil 4-tert.-Butylcalix-[6]aren in fein dispergierter Form enthielt.

| | 4,4'-MDA [mg/kg Schaum] | 2,4'-MDA [mg/kg Schaum] | DVR [%] | RPE [%] | Stauch- härte [kPa] |
|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------|------------|---------------------------|
| Testsystem 2 o.L. | < 1 | < 1 | 5,2 | 65,8 | 5,1 |
| Testsystem 2 m.L. | 21 | 57 | 4,7 | 62,6 | 4,8 |

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung
m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 4

Herstellung eines Polyurethan-Weichschäumstoffes in Analogie zu 1), nachfolgend bezeichnet als Testsystem 3, mit dem Unterschied, daß die A-Komponente zusätzlich 1 Gew.-Teil 4-Sulfocalix[6]aren in fein dispergierter Form enthielt.

| | 4,4'-MDA [mg/kg Schaum] | 2,4'-MDA [mg/kg Schaum] |
|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Testsystem 3 o.L. | < 1 | < 1 |
| Testsystem 3 m.L. | 54 | 147 |

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung
m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 5

Herstellung eines Polyurethan-Weichschäumstoffes in Analogie zu 1), nachfolgend bezeichnet als Testsystem 4, mit dem Unterschied, 1 daß die A-Komponente zusätzlich 1 Gew.-Teil [2.2]Paracyclophan in fein dispergierter Form enthielt.

| | 4,4'-MDA [mg/kg Schaum] | 2,4'-MDA [mg/kg Schaum] |
|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Testsystem 4 o.L. | < 1 | < 1 |
| Testsystem 4 m.L. | 95 | 200 |

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung
m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 6

Herstellung eines Polyurethan-Weichschäumstoffes, nachfolgend 7 als Vergleichssystem 2 bezeichnet, durch Vermischen von 750 g A-Komponente mit 354 g B-Komponente (Index 90) und Überführen des aufschäumenden Gemisches in eine auf 53°C temperierte Aluminiumform (40 x 40 x 10 cm), wobei sich die Komponenten folgendermaßen aufbauen:

A-Komponente

- 97 Teile eines Polyols mit der Hydroxylzahl (OHZ) von 28 mg KOH/g, einer mittleren Funktionalität von 2, 3 und einem Ethylenoxid (EO)/Propylenoxid (PO)-Verhältnis von 14/86,
 3 Teile eines Polyols mit der OHZ 42 mg KOH/g, einer mittleren Funktionalität von 3 und einem PO/EO-Verhältnis von 30/70,
 3,31 Teile Wasser,
 0,22 Teile Diazabicyclo[2.2.2]octan,
 0,14 Teile Lupragen® N 206 (BASF Aktiengesellschaft),
 0,5 Teile Tegostab B 8631 (Goldschmidt).

B-Komponente

- Mischung aus einem Polymer-MDI mit einem Anteil von 50% und einem Gemisch aus 2,4'-MDI und 4,4'-MDI im Verhältnis 1 : 1 mit einem Anteil von 50%.

| | 4,4'-MDA [mg/kg Schaum] | 2,4'-MDA [mg/kg Schaum] |
|----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Vergleichssystem 2 o.L. | < 1 | < 1 |
| Vergleichssystem 2 m.L. | 32 | 78 |

- o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung
 m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 7

- Herstellung eines Polyurethan-Weichschäumstoffes in Analogie zu 6), nachfolgend bezeichnet als Testsystem 6 mit dem Unterschied, daß die A-Komponente zusätzlich 1 Gew.-Teil 4-tert.-Butylcalix-[6]aren in fein dispergierter Form enthält.

| | 4,4'-MDA [mg/kg Schaum] | 2,4'-MDA [mg/kg Schaum] |
|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Testsystem 6 o.L. | < 1 | < 1 |
| Testsystem 6 m.L. | 2 | 15 |

- o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung
 m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 8

- Herstellung eines Polyurethan-Weichschäumstoffes in Analogie zu 6), nachfolgend bezeichnet als Testsystem 7 mit dem Unterschied, daß die A-Komponente zusätzlich 1 Gew.-Teil 4-Sulfocalix[6]aren in fein dispergierter Form enthält.

| | 4,4'-MDA [mg/kg Schaum] | 2,4'-MDA [mg/kg Schaum] |
|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Testsystem 6 o.L. | < 1 | < 1 |
| Testsystem 6 m.L. | 11 | 51 |

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung
m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 9

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaumstoffes in Analogie zu 6), nachfolgend bezeichnet als Testsystem 8 mit dem Unterschied, daß die A-Komponente zusätzlich 1 Gew.-Teil c-Methylcalix[4]-resorcinaren in gelöster Form enthielt.

| | 4,4'-MDA [mg/kg Schaum] | 2,4'-MDA [mg/kg Schaum] |
|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Testsystem 6 o.L. | < 1 | < 1 |
| Testsystem 6 m.L. | 16 | 43 |

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung
m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Bei den in den Tabellen der Beispiele angegebenen Abkürzungen handelt es sich im folgenden um:

4,4'-MDA: 4,4'-Diaminodiphenylmethan
2,4'-MDA: 2,4'-Diaminodiphenylmethan
DVR: Druckverformungsrest, gemessen nach DIN 53572
RPE: Rückprallelastizität, gemessen nach DIN 53573
Stauchhärte: gemessen nach DIN 53577 bei 40% Verformung des Formkörpers

Diskussion der Ergebnisse

Wie die MDA-Gehalte in den angegebenen Testsystemen zeigen, führt der Zusatz von Makrocyclen zu deutlich reduzierten MDA-Gehalten verglichen zu den beiden Vergleichssystemen ohne Zusatz von Makrocyclen, indem die Makrocyclen zu einer Deaktivierung der vorhandenen tertiären Aminkatalysatoren beitragen. Da der katalytisch aktive Stickstoff durch Einschluß in den Makrocyclen nunmehr komplexiert und damit blockiert ist, ist seine Aktivität gegenüber der Spaltung von Urethan- und Harnstoffbindungen signifikant vermindert. Durch den Zusatz der erfindungsgemäßen Makrocyclen werden folglich deutlich weniger Urethan- und Harnstoffbindungen gespalten und somit auch weniger primäre aromatische Amine gebildet. Dies äußert sich nicht nur in wesentlich geringeren Mengen an extrahierbaren aromatischen Aminen, sondern auch in einem deutlich geringeren Verlust der mechanischen Eigenschaften der Schaumstoffe (Testsysteme) nach Feucht-Wärmelagerung, insbesondere bei Rezepturen, die einbaufähige Katalysatoren beinhalten. Wie die Beispiele weiter zeigen, ist in den Testsystemen verglichen zum Vergleichssystem 1 ein deutlich geringerer Abfall der Rückprallelastizität nach der Feucht-Wärmealterung zu verzeichnen. Auch die Druckverformungsreste halten sich auf einem wesentlich geringeren Niveau. Die zugesetzten Makrocyclen eignen sich demnach in hervorragender Weise als Stabilisatoren gegen eine hydrolytische Spaltung von Urethan- und Harnstoffbindungen und damit gegen die Bildung primärer Amine als Spaltprodukte in Polyurethanprodukten. Zudem sind die zugesetzten Makrocyclen dazu befähigt, Komplexe mit bereits gebildeten primären Aminen zu bilden, so daß diese in immobilisierter und damit nicht extrahierbarer Form in der Schaumstoffmatrix vorliegen. Ein weiterer Vorteil, der bei Betrachtung der Beispiele 1 bis 5 deutlich wird, ist die Verbesserung der Druckverformungsreste und der Rückprallelastizität bereits vor der Feucht-Wärmelagerung. Die verwendeten Makrocyclen eignen sich neben ihrer Funktion als Hydrolysestabilisatoren auch als Additive zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten mit verbessertem Druckverformungsrest (geringere DVR-Werte im fertigen Schaumstoff) und erhöhter Rückprallelastizität.

Patentansprüche

1. Polsterungen für Möbel und/oder Teppiche und/oder Matratzen basierend auf Polyurethanweichschaumstoffen, enthaltend organische, cyclische Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 200 bis 3000 g/mol.
2. Verfahren zur Herstellung von Polsterungen für Möbel und/oder Teppiche und/oder Matratzen, basierend auf Polyurethanweichschaumstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Herstellung in Gegenwart von organischen, cyclischen Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 200 bis 3000 g/mol durchführt.
3. Verwendung von organischen, cyclischen Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 200 bis 3000 g/mol zur Deaktivierung von aminischen Katalysatoren in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten.

4. Verwendung von organischen, cyclischen Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 200 bis 3000 g/mol zur Reduzierung des Gehaltes an primären Aminen in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten.

5. Verwendung von organischen, cyclischen Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 200 bis 3000 g/mol zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten.

6. Verwendung gemäß Anspruch 3, 4 oder 5 in Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten.

7. Verwendung gemäß Anspruch 3, 4 oder 5 in Polyurethanweichschaumstoffen.

8. Verwendung von gegebenenfalls modifizierten Cyclodextrinen, Resorcinaren, Cyclophanen und/oder Cyclo-calixarenen gemäß Anspruch 3, 4 oder 5.

9. Verwendung von α -Cyclodextrin, β -Cyclodextrin, γ -Cyclodextrin, Umsetzungsprodukten dieser Cyclodextrine mit Alkylenoxiden, 4-tert.-Butylcalix[4]aren, 4-tert.-Butylcalix[6]aren, 4-tert.-Butylcalix[8]aren, 4-Sulfocalix[4]aren, 4-Sulfocalix[6]aren, 4-Sulfocalix[8]aren, C-Methylcalix[4]-resorcinaren, C-Undecylcalix[4]resorcinaren, Tetra-N-pentylcalix[4]resorcinaren und/oder [2.2]Paracyclophan gemäß Anspruch 3, 4 oder 5.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.